

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. II. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ*

Е.В.Поляков, Ю.В.Егоров*

Институт химии твердого тела УрО РАН
620219 Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91
polyakov@ihim.uran.ru

*Уральский государственный технический университет-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 12 ноября 2001 г.

Предложен обзор современных теоретических представлений, описывающих физико-химическое поведение, реакционную способность стабильных и радиоактивных микроэлементов в водных растворах.

SPECIATION OF MICROELEMENTS AND RADIONUCLIDES IN AQUEOUS SOLUTIONS.
Part 2. SURVEY OF THEORETICAL METHODS.

E.V.Polyakov, Yu.V. Egorov

The survey of state of the art in theoretic modelling of physic-chemical behavior and chemical reactivity of microelements and radionuclides in aqueous solutions is made.

Поляков Евгений Валентинович – заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: теория реакционной способности микроколичеств элементов в гетерогенных водных системах, проблема определения форм состояния, разделения и концентрирования микроэлементов.

Автор более 110 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях, 2 монографий, 6 изобретений.

Егоров Юрий Вячеславович – профессор Уральского государственного технического университета-УПИ, доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, член-корреспондент РАЕН, член редколлегий журналов «Радиохимия» и «Аналитика и контроль».

Область научных интересов: общая и прикладная радиохимия, радиозэкологические аспекты охраны природы, логика и методология естествознания.

Автор более 200 статей и 4 монографий.

Обзор современных инструментальных и комбинированных методов определения форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов говорит о значительном прогрессе в этой области. интенсивном накоплении эмпирической информации о формах переноса микрокомпонентов прежде всего в природных водных системах, роли растворенного и коллоидного органического ве-

щества в эволюции форм состояния неорганических микрокомпонентов. Развитие комбинированных методов исследования состояния микроколичеств элементов в природных и технических растворах, получившее новый импульс с появлением последнего поколения измерительной аппаратуры (масс-спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия, расширенная рентгеновская

* Сообщение I: Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Аналитика и контроль. 2001. Т.5, № 3. С.219-239

спектроскопия тонкой структуры (EXAFS), лазерная флуоресцентная спектроскопия, седиментационное разделение в центробежном поле (SdFFF) и др.), расширило концентрационный диапазон изучения реакционной способности микрокомпонентов.

Однако работы по исследованию физико-химических форм миграции микрокомпонентов в области гидрогеохимии и радиоэкологии отстают в отношении теоретического моделирования гетерогенных процессов с участием различных форм состояния микрокомпонентов. В этой связи сохраняют свою важность теоретические результаты, полученные к настоящему времени в рамках радиохимических и радиоаналитических исследований по моделированию взаимосвязи сорбционного поведения микрокомпонентов и их физико-химического состояния [1-41]. Актуальность развития методов моделирования сорбционного поведения микрокомпонентов и радионуклидов связана с возрастающей необходимостью в объективной оценке физико-химических последствий радионуклидного и элементного загрязнения водных сред при выработке контрмер по предотвращению загрязнения.

Публикации последнего десятилетия по данной проблеме показывают определенный прогресс в физико-химическом моделировании межфазных процессов в рамках метода распределения. Со времен классических работ школы И.Е.Старика [1] отечественная школа моделирования сорбционных процессов строится на учете химического и физико-химического состояния микрокомпонента и развивается в направлении обобщенного описания гетерогенных равновесий отдельных моно- и полиядерных форм на монофункциональном ионите в концентрационной области закона Генри. При этом учитываются побочные явления комплексообразования, коллоидообразования и/или образования данным микрокомпонентом адсорбционных коллоидов (псевдоколлоидов) в водной фазе. Инструментом моделирования указанных процессов как ранее, так и в настоящее время служит аппарат равновесной термодинамики гетерогенных систем [2, 3, 6-9, 17-39], допускающий возможность последовательного усложнения моделей ионообменной или молекулярной сорбции – коллоидообразования с учетом таких особенностей природных сорбентов, как их полифункциональность, зависимость констант обмена от концентрации ионов водорода и концентрации самого микрокомпонента, возможности присутствия в водной фазе органических коллоидов классов гуминовых и фульвокислот [6-20, 42, 43].

В работах [2, 6-9, 17, 18] предложены новые подходы, распространяющие приемы теоретического анализа данных сорбционного эксперимента на область равновесных и неравновесных систем, содержащих ионно-молекулярные и коллоидные формы микрокомпонента. В рамках аквакислотной модели гидролиза без полимеризации рассмотрено соотношение сорбционных и коллоидных свойств микрокомпонента (многозарядного катиона) при образовании им истинно коллоидного состояния труднорастворимого гидроксида и псевдоколлоидного состояния гидроксидной природы.

Показано [2, 7], что микрокомпонент проявляет максимум коллоидных свойств при pH изотермической точки системы, точка максимума на изотерме сорбции "lg ϵ – pH" (ϵ – величина отношения массы микрокомпонента в фазах сорбента и сорбата) единственна и связана с минимумом растворимости истинного гидроксидного коллоида, образованного данным микрокомпонентом. Для случая адсорбции ионно-молекулярных форм микрокомпонента на частицах примесного коллоида катионообменной природы форма изотермы сорбции "lg ϵ – pH" может иметь сложный профиль: единственный максимум, максимум и седлообразную точку либо два максимума и минимум; причем положение на оси pH седлообразной точки отвечает максимуму проявления псевдоколлоидных свойств микрокомпонента [12]. Отмечается, что на основе сорбционного эксперимента может быть сделано заключение о степени достижения равновесия между всеми физико-химическими формами состояния микрокомпонента и вводится критерий (арбитражный признак)

$$p = \frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg [m]}, p = 1 \quad (1)$$

где $[m]$ характеризует отношение массы сорбента, используемого для исследования состояния, и объема равновесного с ним раствора. Неравенство величины p единице является арбитражным признаком отсутствия в сорбционной системе термодинамического равновесия вследствие замедленности процессов межсортового распределения форм микрокомпонента за время установления эмпирического сорбционного равновесия. Подобные системы особенно часто встречаются в природных водных растворах и получили наименование инертных систем. Величина p в общем случае является сложной функцией термодинамических и кинетических параметров обмена ионно-молекулярных форм микрокомпонента.

та, кинетических характеристик сорбции и старения отдельных форм состояния примесных и собственных коллоидов: анализ этой функции требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Результаты сорбционных экспериментов, представляемых в координатах уравнения (1), позволяют интерпретировать состояние данного микрокомпонента в растворе как набор инертных форм и определить количественный состав различных слабосвязанных форм, включая наличие и долю несорбирующихся (как правило, коллоидных) форм микрокомпонента [2, 6-9, 17, 18].

В цитируемых работах не рассматриваются такие факторы сорбционной системы, как изменение числа фаз, емкости, констант диссоциации ионообменных групп коллоидных частиц при образовании ими сорбционных коллоидов. Детализация сорбционных моделей с учетом этих факторов была проведена позже в связи с исследованием миграции микрокомпонентов и радионуклидов в почвенных и поверхностных водах. Так, в [19, 20] процессы статики и динамики сорбции актиноидов в системе «водный раствор – минеральная фаза» рассмотрены с позиций поверхностного комплексообразования микрокомпонентов на гидратированных оливинах, кварце, гидроксидах алюминия, кремния и кальция с учетом заполнения ионообменной емкости сорбента отдельными ионно-молекулярными формами по закону Ленгмюра. Например, состояние каждой j -й формы $U(VI)$, $Np(VI)$ с равновесной концентрацией в растворе c_j из общего их числа n , их вклад в интегральную величину адсорбции a_{ads} оценивается на основе соотношения

$$a_{ads} = \sum_{j=1}^n a_{max,j} \frac{b_j c_j}{1 + b_j c_j} \cdot b_j \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads,j}^0}{RT}\right). \quad (2)$$

где $a_{max,j}$ – ионообменная емкость сорбента относительно j -й формы иона; коэффициенты b_j связаны с энергией адсорбции Гиббса $\Delta G_{ads,j}^0$ индивидуальных форм. Используя список наиболее вероятных для данного раствора комплексных частиц урана, их константы устойчивости и решая обратную задачу конкурентной адсорбции по (2), можно оценить наблюдаемые значения b_j , по которым ранжируют вклад форм ионного состояния в интегральную адсорбцию микрокомпонента [20]. Согласно этим данным, в частности для нептуния, наиболее сорбционно активными формами миграции являются гидросокомплексы $NpO_2(OH)^0$ и $NpO_2(OH)_2^-$.

Примером комплексного использования модельных реакций, имитирующих различные

типы взаимодействия водного раствора микрокомпонента с геологическими породами, могут служить данные [21], где связанные в сеть химические реакторы воспроизводят превращения отдельных химических форм $U(IV)$ в реакциях комплексообразования, сорбции гранитными породами, растворения и осаждения. Проведение этих специфических реакций с учетом взаимодействия в потоке (реакторах открытого типа) позволяет воспроизвести некоторые главные черты процесса массопереноса микроколичеств урана в реальных гетерогенных системах.

Важным методологическим элементом большинства методов моделирования реакционной способности микрокомпонента как набора конечного числа физико-химических форм состояния его в гетерогенной системе является необходимость формирования и пополнения базы данных по состоянию, содержащей термодинамические характеристики устойчивости ионно-молекулярных комплексов отдельных валентных состояний металлов в водном растворе, эффективные константы образования гетерогенных комплексов с представителями классов гуминовых и фульвокислот, константы гетерогенного ионного обмена и поверхностного комплексообразования для геохимически значимых индивидуальных фаз и минералов. Работы [22-25] дают пример моделирования факторов и форм миграции микрокомпонентов в природных водных системах в виде ионов, молекул и адсорбционных коллоидов путем использования баз термодинамических данных, характеризующих взаимодействие микроколичеств двухзарядных катионов Cd , Co , Cu , Ni , Pb , Zn (в форме простых акваионов, а также карбонатных, хлоридных, сульфатных и фульватных комплексов) с взвешенным веществом речной воды, морской воды и эстуария на основе модели поверхностного (гетерогенного) комплексообразования [18, 19].

Отмечая ограничения, связанные с необходимостью независимой оценки значительного числа параметров гетерогенного взаимодействия отдельных химических форм микрокомпонентов в рамках данной модели, авторы [26] предлагают более простой подход (неэлектростатическая модель поверхностного комплексообразования в концентрационном приближении [27]) для моделирования миграционного поведения радионуклидов $U(VI)$, Am , $Pu(IV,V)$, Np , Sm и Sr в растворах в присутствии гидроксида железа и карбоната кальция. В работе использован массив литературных данных по гетерогенным константам сорбции микроэлементов, константам гидроли-

за, растворимости. Результаты применения этой модели хорошо согласуются с наблюдаемым сорбционным поведением радионуклидов в режиме статического эксперимента, показывая, что основной вклад в задержку Np, Pu, и Eu почвой вносят гидроксид железа и карбонат кальция; удержание Am(III) и Eu(III) карбонатом является преобладающим процессом. То, что модель [26] не учитывает сорбционных процессов с участием истинно-коллоидных форм состояния обсуждаемых радионуклидов, является ее недостатком.

Форма коллоидного состояния актиноидов в их переносе с природными водными растворами весьма важна [28]. Роль истинно коллоидного состояния в гидроксо-соединениях плутония возрастает с уменьшением степени окисления плутония в порядке $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}_2^{2+} > \text{Pu}^{3+} > \text{Pu}_2^{+} > \text{PuO}_2^{2+}$, где гидроксид $\text{Pu}(\text{OH})_4$ имеет наименьшую величину произведения растворимости, оставаясь устойчивым коллоидным состоянием в растворах с pH более 2 в течение нескольких лет. В этом же ряду изменяется и тенденция к полимеризации гидроксокомплексов плутония, чему способствует рост температуры. Растворимость $\text{Am}(\text{OH})_3$ относительно высока (отрицательный логарифм произведения растворимости, $\text{pSP}=21.0-24.3$), однако в карбонатных растворах образование истинных коллоидов трехвалентного америция наблюдается при его концентрациях 10^{-9} моль/л и имеет выраженный максимум при $\text{pH}=7$. Для кислых растворов с $\text{pH} < 2$ характерно образование псевдоколлоидного состояния, а в щелочной среде образуются истинные коллоиды с низкой сорбционной активностью. Гидроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$ значительно менее растворим, причем в среде неорганических электролитов выражена склонность к образованию полимерных гидроксокомплексов. Коллоидообразование Th(IV) в природных растворах изучено мало, однако по данным ультрафильтрации проб грунтовых вод констатируется вероятность образования Th(IV) как адсорбционных коллоидов (возможно, за счет взаимодействия с кремнекислотой), так и истинных коллоидов. Коллоидообразование урана отмечается при анализе продуктов коррозии отработанного топлива, остеклованных и цементированных отходов: методами просвечивающей электронной микроскопии идентифицированы фазы истинного коллоидного состояния урана в форме фаз $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20-50 нм) и $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (50-100 нм) [29]. Наиболее устойчивыми валентными формами урана являются ионы U(IV) в восстановительных условиях и ионы U(VI) в окислительных условиях, что предполагает такой механизм мигра-

ции урана, при котором коррозия вызывает появление подвижных уранил-ионов в окислительной обстановке, их перенос к восстановительному барьеру и переход урана в форму труднорастворимого коллоида $\text{U}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для нептуния в природных растворах установлена наиболее устойчивая валентная форма Np(V); относительно высокое значение растворимости NpO_2OH делает маловероятным его переход в истинное коллоидное состояние. Основной гетерогенной формой переноса нептуния может быть сорбционный коллоид с участием гидроксидов и гуминовых кислот. В восстановительной среде, способствующей образованию Np(IV), методами ультрафильтрации зафиксировано существование истинных коллоидов $\text{Np}(\text{OH})_4$ с широким распределением частиц по размерам.

Приведенные факты говорят о том, что гетерогенная составляющая форм состояния микрокомпонентов может выступать определяющим фактором их реакционной способности и переноса в водных растворах. Это подразумевает необходимость дальнейшего исследования механизмов формирования, разрушения и взаимодействия с потенциальными сорбирующими фазами истинно коллоидных и псевдоколлоидных форм радионуклидов и микрокомпонентов, важность разработки таких методов и моделей их сорбционного поведения, которые бы учитывали термодинамическую специфику коллоидного состояния как состояния естественной микрогетерогенности.

Новый теоретический метод оценки соотношения естественных и техногенных форм коллоидно-взвешенного состояния радионуклидов в донных отложениях с помощью анализа зависимости коэффициента распределения радионуклида твердой фазой от размера частиц приведен в [30]. Идея метода состоит в установлении взаимосвязи между размером r сорбционного коллоида и коэффициентом распределения микрокомпонента K_d между коллоидной частицей с удельной активностью a_{sp} и водной фазой с удельной активностью a_w , $K_d = \frac{a_{sp}}{a_w}$:

$$\begin{aligned} \frac{da_w}{dt} &= -k_1 a_w + q m_{sl} 10^{-6} a_{sp}, \\ \frac{da_{sp}}{dt} &= -q_1 a_{sp} + \frac{k_1}{m_{sl} 10^{-6}} a_w. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь k_1 и q - коэффициенты адсорбции и десорбции микрокомпонента; m_{sl} - полная масса сорбированного микрокомпонента в поверхностном слое сферической коллоидной частицы тол-

щиной ζ ; числовой коэффициент является параметром размерности. Из этого уравнения следует соотношение между величиной K_d и размером частицы сорбционного коллоида:

$$K_d = \frac{a_s}{a_w} \left(1 - \left(1 - \frac{\zeta}{r}\right)^3\right) + \frac{a_c}{a_w} \left(1 - \frac{\zeta}{r}\right)^3, \quad (4)$$

где a_s и a_c - удельная активность частицы в поверхностном слое ζ и в центре частицы. Уравнение (4) позволяет установить различие между сорбционным коллоидом, образующимся за счет распределения ионных форм микрокомпонента на взвешенном веществе, и «горячими частицами» истинно коллоидной формы радионуклида (микрокомпонента). В случае сорбционного коллоида $a_c=0$ и величина K_d пропорциональна множителю $\left(1 - \frac{\zeta}{r}\right)^3$; для природных радионуклидов с относительно высокой растворимостью в воде $a_s < a_c$ и K_d асимптотически увеличивается с ростом размеров частиц до величины $K_{do} = \frac{a_c}{a_w}$. Применение данной модели позволило установить в продуктах седиментации соотношение природной и техногенной активности ^{226}Ra и ^{234}Th , возникающих в результате сброса в речную воду отходов предприятия по получению фосфогипса.

В работах [31, 32] обсуждается новый вариант определения комплексных форм ионного состояния микрокомпонентов с помощью анализа изотерм в условиях переменного отношения массы раствора и ионита. Методика ионообменного титрования заключается в сравнении концентрации ионов микрокомпонента M , сорбированных ионитом s , и их общей концентрации c_{tot} при изменении объема внешнего раствора V . Соотношение между экспериментально определяемыми переменными s - V находят из уравнения

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_{\text{tot}}} + \left(\frac{\alpha_M}{mKc_{\text{tot}}}\right)V, \quad (5)$$

где α_M - коэффициент побочных реакций комплексообразования металла M , K - отношение концентраций микрокомпонента M в фазе ионита и свободного катиона данного микрокомпонента в растворе, m - масса раствора электролита во внутреннем объеме ионита, функционально связанная с его массой. Применяя процедуру анализа сорбционных равновесий исследуемого микрокомпонента M по (5) совместно с независимым определением его аналитической концентрации c_{tot} в исследуемом растворе, можно определить долю комплексных форм микрокомпонента α_M , являющуюся основной количественной характеристикой данного метода. Авторами [32] показано, что данный метод применим для определе-

ния содержания и анализа ионного состояния Mn(II) , Cd(II) , Ni(II) и Cu(II) в морской воде, позволяет получить численные значения коэффициента побочных реакций, их зависимость от pH.

Недостатком данного метода является допущение, что все химические формы определяемого микрокомпонента сорбируются и сорбция происходит в соответствии с механизмом поверхностного комплексообразования: сценарии присутствия и участия в равновесиях с ионитом несорбирующихся ионных, а также коллоидных форм микрокомпонента не рассматриваются. Не учитываются и возможные побочные сорбционные реакции микрокомпонента с материалом пробоотборника [33, 34]. Присутствие несорбирующихся ионных комплексов микрокомпонентов в природных растворах фиксируется и является фактором, требующим обязательного учета в сорбционных моделях [35].

Модельные представления о соотношении сорбционных и коллоидных свойств микрокомпонентов при образовании ими псевдоколлоидов [6] экспериментально исследованы в [36] на примере сорбционного поведения ^{90}Sr в присутствии катионита КУ2 и коллоида $\text{Mn(II,IV)O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Результаты проверки данной модели показывают, что для количественного описания сорбции ионных форм и псевдоколлоидных форм микрокомпонента катионитом недостаточно описания только равновесий с участием данного микрокомпонента. Требуется учитывать взаимодействия как в подсистеме катионит-микрокомпонент, так и в подсистеме катионит-коллоид, поскольку сорбционный коллоид может полностью раствориться за счет сорбции материала коллоида катионитом.

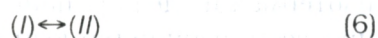
В работах [37-39] отмечена особенность сорбционного поведения ионных форм микрокомпонентов в присутствии их коллоидов, связанная с появлением узких максимумов или разрывов на изотермах и сделана попытка объяснить этот процесс с позиций термодинамически равновесной ионообменной сорбции в системе с переменным числом фаз. Подробный анализ модели сорбции ионных форм микрокомпонента катионитом в водородной форме в присутствии его гидроксидного коллоида показал, что появление на изотерме "lgε - pH" острых максимумов, разделенных горизонтальным участком, является следствием параллельно протекающих процессов фазового перехода «ионы - коллоид» в состоянии микрокомпонента и старения возникшего неравновесного коллоида [40, 41]. Подчеркивается, что спонтанное выделение коллоидной фазы микрокомпо-

нента на поверхности примесных коллоидных и взвешенных частиц (гетеронуклеация [3]) может быть причиной проявления таким коллоидом признаков одновременно истинно коллоидного и псевдоколлоидного состояний. На примере данных по сорбции Fe(III) отмечено, что появление острых максимумов и точек разрыва на изотермах сорбции микрокомпонента является признаком неравновесного истинного коллоида.

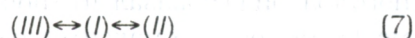
Кинетический метод исследования состояния, основанный на наблюдении распределения микрокомпонента между жидкой и твердой фазами во времени дает возможность наблюдать стадийность сорбции отдельных форм, фиксировать присутствие ионных и коллоидных форм микрокомпонента, оценивать лимитирующую стадию процесса распределения в зависимости от состава жидкой и твердой фаз [1, 3]. Более подробный анализ формальной кинетики сорбции системы взаимосвязанных равновесных ионных форм в присутствии сорбционных коллоидов и/или истинных коллоидов проведен в работах [44-47].

Авторы цитируемых работ развивают представления о реакционной способности системы разнородственных частиц [1] (взаимосвязанных физико-химических форм микрокомпонента) в рамках аквакислотной теории и, опираясь на результаты моделирования подобных равновесных сорбционных систем [1, 6-9, 12], ставят целью установление общих и индивидуальных признаков соответствия между физико-химическим состоянием сорбционной системы и формой кинетических изотерм сорбции.

Влияние псевдоколлоидного состояния сорбата на кинетику перехода изначально равновесной произвольной системы истинно растворенных форм (I) и адсорбционного коллоида (II), сформированного микрокомпонентом, в сорбированную форму (III) рассмотрено в [44]. При появлении в равновесной системе



сорбента, специфичного к ионным формам (I), обратимое равновесие (6) начинает сдвигаться влево за счет возникновения потока в сторону накопления формы (III):



при условии, что микрокомпонент распределяется между ионной составляющей и формой адсорбционного коллоида, но коллоид, как целое, в сорбционном потоке не участвует. Если скорость установления равновесия в ионной подсистеме (I) значительно выше, чем в остальных подсистемах,

стационарная система (7) ведет себя с кинетической точки зрения как состояние, представленное единственной сорбирующейся формой [44].

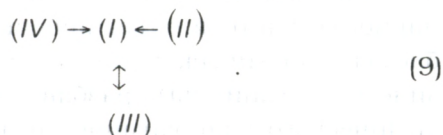
Принимая внешнелимитирующую стадию лимитирующей во всех элементах схемы (7), потоки микрокомпонента можно описать системой уравнений (8), в которой нижние индексы при концентрациях C , сортовых коэффициентах распределения k и коэффициентах внешнелимитирующего массопереноса β относятся к состояниям микрокомпонента в графе (7). t - время эксперимента:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{II}}{dt} &= \beta_{I-II} (k_{I-II} C_I - C_{II}), \\ \frac{dC_I}{dt} &= \beta_{I-II} \frac{V_{II}}{V_I} (C_I - k_{I-II} C_I) + \beta_{I-III} \frac{V_{III}}{V_I} (C_{III} - k_{I-III} C_I), \\ \frac{dC_{III}}{dt} &= \beta_{I-III} (k_{I-III} C_I - C_{III}); \\ C_{II}(t=0) &= C_{II}^0, \quad C_I(t=0) = C_I^0, \quad C_{III}(t=0) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Первое и третье уравнения в приведенной системе (8) описывают потоки из коллоида в раствор и из раствора в сорбент, второе уравнение отражает скорость изменения концентрации микрокомпонента в растворе в процессе сорбции. Решение системы (8) в аналитической форме дает следующие частные сценарии поведения системы (6). Если переход микрокомпонента из коллоидного состояния в растворенное идет быстрее, чем сорбция растворенных форм, из кинетической кривой сорбции выявить коллоидное состояние невозможно и форма кривой отвечает случаю внешнелимитирующего режима (обратимая реакция первого порядка). Если химическая стадия в растворе, включающая комплексообразование, редокс-процессы и взаимодействие с коллоидными частицами, является лимитирующей, то кинетическая изотерма имеет в координатах реакции первого порядка два линейных участка, разделенных областью с монотонно уменьшающимся угловым коэффициентом. Этот случай формально подобен поведению системы в области внутренней или смешанной диффузии, однако угловой коэффициент начального участка имеет смысл скорости сорбции ионных форм, а конечного участка - скорости десорбции микрокомпонента из псевдоколлоида. Более того, присутствие псевдоколлоидного состояния микрокомпонента делает неоднозначным результат кинетического эксперимента по исследованию ионного состояния и выявлению внутридиффузионного механизма сорбции методом прерывания, поскольку

приводит к одним и тем же последствиям [45]. Эти выводы являются следствием изоморфизма явлений сорбции и комплексобразования [17, 18], показывая необходимость независимого контроля ионной и коллоидно-дисперсной подсистем при кинетическом исследовании состояния микрокомпонента в растворе, а также важность поиска индивидуальных признаков сорбционно-го проявления микрогетерогенности.

Исследование методами кинетического моделирования более сложной системы, включающей переход ионно-молекулярных форм (I) в сорбент (II) в присутствии сорбционного (II) и истинного коллоида (IV), показывает [46], что в случае замедленности процессов перехода микрокомпонента из форм (II) и (IV) в форму (I) в соответствии с графом (9) может наблюдаться до трех линейных участков:



В графе (9) простой стрелкой обозначены необратимые, а двойной – обратимые стадии на изотерме кинетики сорбции (накопления формы (III)). Если отдельными экспериментами (ультрафильтрация, электрофорез и т.д.) доказано наличие трех различных физико-химических состояний микрокомпонента, (I), (II) и (IV), их долевой состав в исследуемом растворе может быть определен из формального анализа изотермы кинетики сорбции в координатах обратимой реакции 1-го порядка. Дополнительную информацию о наличии в растворе коллоидного состояния микрокомпонента может дать применение метода сорбционного эксперимента в динамических условиях. Моделирование этого процесса для системы ионных и псевдоколлоидных форм в проточной колонке показывает, что при внешнEDIфузионном режиме сорбции проскок микрокомпонента в первых фракциях фильтрата определяется в основном коллоидной формой [47] и может служить мерой ее присутствия в растворе.

В [48] методом теории графов проанализирован общий случай химической кинетики сорбции набора разносорбирующихся форм микрокомпонента в концентрационной области реакций первого порядка по микрокомпоненту. Рассмотрен сценарий, по которому переход микрокомпонента в монофункциональный ионит сопровождается частичным растворением последнего и изменением химического состава исходных форм микрокомпонента. Подобная ситуация возникает, например, при взаимодействии ионно-

коллоидных форм микрокомпонентов грунтовых вод с твердыми матрицами (цемент, глауконитовый песок, алюмофосфатное стекло) [49, стр.465]. Показано, что различное сочетание коэффициентов скоростей элементарных стадий по горизонтальным ребрам исследованного графа кинетики, описывающим реакции сорбции, и вертикальным ребрам, отвечающим за межсортовое взаимодействие, может приводить к эмпирическому «равновесию» в сорбционной системе, описываемому моделью лабильного или инертного сорбата [2]. Характерным признаком этого механизма является возникновение перегибов на изотерме кинетики сорбции в закрытой системе, вызванных замедлением сорбционного процесса: получены экспериментальные подтверждения выполнения данного механизма в растворах электролитов и природной воде [50-53].

Определенную тенденцию развития методов исследования коллоидного состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах представляют работы [54-56], где в рамках термодинамического подхода и экспериментально проанализированы условия спонтанного распределения монодисперсных коллоидных частиц, образованных труднорастворимым соединением микрокомпонента, между двумя взаимно нерастворимыми жидкостями. Показано, что процесс распределения коллоидов имеет универсальный характер и обусловлен неравенством коэффициентов поверхностного натяжения и размеров коллоидных частиц в обеих фазах. Это позволяет контролируемым образом концентрировать не только истинно коллоидные формы [55], но и адсорбционные коллоиды [56] в органической фазе, определять соотношение ионных и коллоидных форм по данным коллоидно-химической экстракции. Данный метод может оказаться перспективным при определении молекулярно-массового распределения коллоидных частиц в водных растворах, для разработки приемов реабилитации радиоактивно загрязненных территорий и переработки устойчивых водно-эмульсионных смесей.

Рассмотренные теоретические методы определения форм состояния микрокомпонентов в природных и техногенных растворах, их сорбционного поведения только частично используются в современной практике определения ионно-молекулярной и коллоидной составляющих форм переноса, оценки формы распределения коллоидных частиц по размерам, коэффициентов распределения «раствор – коллоид», «раствор – почва» [49, 57, 58-73]. Как видно из приведенного материала, теоретическая база методик определения

фазовой принадлежности микрокомпонентов и радионуклидов по степени их химической связанности с почвами, взвесями и коллоидами, получаемая при этом физико-химической информация может быть значительно увеличена за счет адаптации рассмотренных теоретических положений к практике радиоэкологических и геохимических исследований.

Непосредственное определение химического состава в подсистеме ионно-молекулярных форм микрокомпонента комбинированными методами является необходимым, но не достаточным условием адекватного описания его сорбционного поведения и оценки миграционной способности в гетерогенной водной среде. Наибольшая неопределенность при анализе и моделировании форм миграции связана с коллоидным состоянием микрокомпонентов. Как видно из приведенного обзора, некоторые индивидуальные особенности физико-химического поведения микрокомпонента в форме истинного коллоида труднорастворимого соединения или псевдоколлоида могут быть определены на основе сорбционных исследований. Однако теоретически исследованные способы определения фазового и химического состава коллоидов нуждаются в обобщении, унификации описания, а также в практической проверке и использовании. Недостаток эмпирических данных по химическому и фазовому составу неравновесных форм микрокомпонента в сорбенте и сорбате ведет к преувеличению роли отдельных механизмов коллоидобразования и требует дальнейшего изучения.

Проблема реакционной способности коллоидных форм, образуемых микрокомпонентами и радионуклидами в разбавленных растворах электролитов, является, по-видимому, одной из

важнейших в теории и практике исследования состояния микрокомпонентов. Сформированное коллоидное состояние микрокомпонента (в форме истинного и сорбционного коллоидов, или их композиции) делает его недоступным для сорбционного выделения (т.е. несорбирующимся) традиционными методами ионного обмена, экстракции, электроосаждения. Поэтому коллоидно-химическая экстракция, использующая возможность участия следовых коллоидов в сорбционных процессах, представляется новым направлением в изучении состояния микрокомпонентов и радионуклидов, открывающим перспективу создания селективных методов управления коллоидным состоянием микрокомпонентов в растворах.

Теория и практика исследования состояния микрокомпонентов в водных средах как самостоятельное научное направление междисциплинарного характера, объединяющее методы и проблемы теоретической и экспериментальной физической химии ультраразбавленных растворов, химического, радиохимического, геохимического анализа ионно-молекулярного и фазового состава отдельных форм данного элемента в его естественной совокупности с другими элементами гетерогенной системы, переживает новый этап своего развития. Его главной чертой можно считать опережающий рост инструментальной базы исследований, углубление на новой инструментальной и теоретической основе информации о химическом, фазовом и дисперсном составе, реакционной способности как отдельных форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов в природных системах, так и их геохимической совокупности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 01-03-33177.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
2. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 300 с.
3. Beneš P., Majer V. Trace Chemistry of aqueous solutions. Prague: Academia, 1980. 252 p.
4. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 224 с.
5. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике / Л.Н. Москвин, М.Ф. Гумеров, А.А. Ефимов и др. М.: Энергоатомиздат, 1989. 264 с.
6. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // Радиохимия. 1980. Т.22, №1. С.30 - 37.
7. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // Радиохимия. 1974. Т.16. С.20 - 26.
8. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д., Лисиенко Д.Г. // Радиохимия. 1971. Т.13, №6. С.821 - 836.
9. Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д., Егоров Ю.В. // Радиохимия. 1971. Т.13, №5. С.755-759.
10. Артюхин Ю.П., Филатов С.В. // Радиохимия. 1986. Т.28, №3. С.371-375.
11. Артюхин П.И. // Радиохимия. 1985. Т.17, №6. С.100 - 103.
12. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // Радиохимия. 1980. Т.22, №1. С.30 - 37.
13. Скульский И.А., Любимов А.А. // Радиохимия. 1971. Т.13, №2. С.276-279.

14. Скульский И.А. // Радиохимия. 1972. Т.14, №3. С.406-408.
15. Малкина-Пых И.Г. // Радиационная биология. Радиоэкология. 1996. Т.36, вып. 1. С.119 - 132.
16. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. М.: Энергоиздат, 1981. С.98.
17. Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1991. Т.33, №3. С.88-96.
18. Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1991. Т.33, №3. С.97-201.
19. Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere / F.Z.El-Aamrani, M.Rovira, I.Casas, J.de Pablo, J.Bruno, L.Duro, C.Domínech, C.Ayora // MIGRATION '99. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 – October 1, 1999 Conf. Program №PB2-06. P.53.
20. C.Altenhein-Haese C., Bischoff H., Fu L., Mao J., Marx G. // J.Alloys and Compounds. 1994. V.213/214. P.554-556.
21. Le Guern C., Baranger P., Ruskeeniemi T., Suksi J. // Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION '99. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 – October 1, 1999 Conf. Program №PC5-03. P.236.
22. Tipping E., Lofts S., Lawlor A.J. // The Science of the Total Environment. 1998. V.210/211. P.63-77.
23. Tipping E. // Comp. Geosci. 1994. V.20. P.973-1023.
24. Tipping E., Hurley M.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V.56. P.3627-3641.
25. Ferreira J.R., Lawlor A.J., Bates J.M., Clarke K.J., Tipping E. // Coll. Surf. 1997. A.120. P.183-198.
26. Zavarin M., Bruton C.J.A // LLNL. Preprint UCRL-JC-133474. 1999.
27. Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov J. D. // J. Phys. Chem. 1951. V.55. P.1170-1173.
28. Pihong Zhao, Steward S.A. // LLNL Preprint UCRL-ID-126039. 1997.
29. Finn P.A., Buck E.C., Gong M., Hoh J.C., Emery J.W., Hafenrichter L.D., Bates J.K. // Radiochimica Acta. 1994. V.66/67. P.189-195.
30. Laissaoui A., Abril J.M. // Journal of Environmental Radioactivity. 1999. V.44. P.71-84.
31. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. // Analytica Chimica Acta. 1998. V.367. P.215-222.
32. Pesavento M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. // Analytica Chimica Acta. 1999. V.401. P.265-276.
33. Gasparom M. // Environmental Geology. 1989. V.36, №304. P.207-214.
34. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1990. Т.32, №5. С.117-120.
35. Bilal B.A., Kob V. // Plyhedron. 1982. V. 1, № 3. P.239-241.
36. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В. // Радиохимия. 1999. Т.41, №3. С.247-250.
37. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Панфилова Л.В. // Радиохимия. 1994. Т.36, № 1. С.29-32.
38. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Панфилова Л.В. // Радиохимия. 1994. Т.36, № 1. С.33-38.
39. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Панфилова Л.В. // Радиохимия. 1994. Т.36, № 1. С.33-39.
40. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Ильвес Г.Н. // Радиохимия. 1999. Т.41, №4. С.336-340.
41. Polyakov E.V., Egorov Yu.V., Ilves G.N. // Czech. J. Phys. 1999. V.49, №1. P.773-781.
42. Pesavento M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. // Analytica Chimica Acta. 1999. V.401. P.265-276.
43. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. // Analytica Chimica Acta. 1998. V.367. P.215-222.
44. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1985. Т.27, №4. С.461-465.
45. Кафтайлов В.В., Недобух Т.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. // Журнал физической химии. 1990. Т.64, №9. С.2439-2444.
46. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1987. Т.29, №1. С.123-126.
47. Кафтайлов В.В., Перминов С.А. // Радиохимия. 1993. Т.35, №3. С.87-91.
48. Поляков Е. В., Бетенеков Н.Д. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29, №3. С.648-655.
49. Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П., Горяченкова Т. А. и др. // Радиохимия. 1998. Т.40, №5. С.463-467.
50. Поляков Е.В., Нистель И.Г. // Радиохимия. 1984. Т.26, №5. С.604-610.
51. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1987. Т.29, №1. С.50-58.
52. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1987. Т.29, №6. С.782-787.
53. Поляков Е.В. // Радиохимия. 1993. Т.38, №1. С.90-97.
54. Поляков Е. В. // Радиохимия. 2000. Т.42, №5. С.423-426.
55. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Суриков В.Т. // Радиохимия. 2000. Т.42, №5. С.427-430.
56. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Суриков В.Т. // Радиохимия. 2000. Т.42, №5. С.431-434.
57. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. // Журнал аналитической химии. 1996. Т.51, №1. С.124-130.
58. Cardoso Fonseca E., Ferreira da Silva E. // Journal of Geochemical Exploration. 1998. V.61. P.203-212.
59. Cohen D.R., Shen X.C., Dunlop A.C., Rutherford N.F. // Journal of Geochemical Exploration. 1998. V.61. P.173-189.
60. Deacon J.R., Driver N.E. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1999. V.37. P.7-18.
61. Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N., Brumbaugh W., Meyer J.S. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1998. V.34. P.119-127.

62. Hudson T.L., Borden J.C., Russ M., Bergstrom P.D. // *Environmental Geology*. 1997. V.33, №1 P. 25-42.
63. Jin-Soo Lee, Hyo-Taek Chon, Kyoung-Woong Kim // *Journal of Geochemical Exploration*. 1998. V.65. P.61-78.
64. Mengchang He, Zijian Wang and Hongxiao Tang // *Wat. Res.* 1998. V.32, №2. P.510-518.
65. Song Y., Wilson M.J., Moon H.-S., Bacon J.R., Bain D.C. // *Applied Geochemistry*. 1999. V. 14. P. 621-633.
66. Sutherland R.A. // *Environmental Geology*. 2000. V.39, №6. P.611-627.
67. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. // *Analytical Chemistry*. 1979. V.51, №7. P.844-850.
68. Wang Xueqiu // *Journal of Geochemical Exploration*. 1998. V.61. P.39-55.
69. Puhakainen M., Riekkinen I., Heikkinen T., Jaakkola T., Steinnes E., Rissanen K., Suomela M. // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001. V.52. P.17-29.
70. Троицкий К. В. // *Успехи химии*. 1963. Т.32, № 2. С.239 - 247.
71. Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Ты Ванмак // *Укр. хим. журнал*. 1978. Т.44, №11. С.1202 - 1203.
72. Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной природы: Аналитический обзор / СО РАН, ГПНТБ, ИНХ. Сер. Экология. Вып.41. Новосибирск: ИНХ, 1996. 48 с.
73. Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: Библиографич. обзор / В.И.Булатов, Т.А.Калужная, Л.И.Кузубова, О.Л.Лаврик; СО РАН, ГПНТБ, Ин-т вод. и экол. проблем. Сер. Экология. Вып.49. Новосибирск: Ин-т вод. и экол. проблем. 1998. Ч.2. 229 с.

* * * * *